

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-287884**(43)Date of publication of application : **10.10.2003**

(51)Int.Cl.

G03F 7/004**C08F 20/18****G03F 7/039****H01L 21/027**(21)Application number : **2003-013208**(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **22.01.2003**(72)Inventor : **KAMABUCHI AKIRA
YAMADA AIRI**

(30)Priority

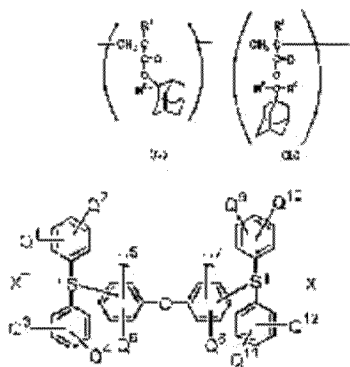
Priority number : **2002013851** Priority date : **23.01.2002** Priority country : **JP****(54) CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST COMPOSITION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemically amplified positive resist composition suitable for excimer laser lithography and ensuring well-balanced high sensitivity and good resist shape.

SOLUTION: The chemically amplified positive resist composition comprises a resin which has a polymerized unit having an acid-unstable group and is insoluble or slightly soluble itself in an aqueous alkali solution but becomes soluble in an aqueous alkali solution by the action of an acid, and a sulfonium salt, wherein the polymerized unit having an acid-unstable group is at least one selected from the group comprising the polymerized units represented by formula (Ia) and the polymerized units represented by formula (Ib), and the sulfonium salt is a sulfonium salt represented by formula (II). In the formula (Ia) and (Ib), R₁ is methyl or H and R₂-R₄ are each a 1-6C alkyl. In the formula (II), Q₁-Q₁₂ are each H,

hydroxyl, a 1-6C alkyl or a 1-6C alkoxy and X⁻ is a counter ion.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

**JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

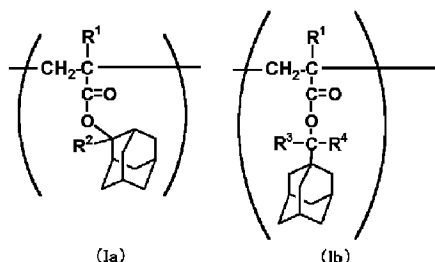
2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

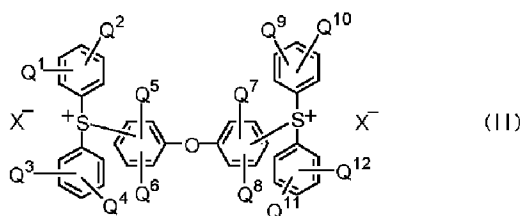
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Although it has the polymerization unit which has an unstable radical in an acid and is insoluble or refractory in an alkali water solution in itself In the resist constituent containing the resin which becomes meltable in an alkali water solution in an operation of an acid, and sulfonium salt It is at least one sort chosen from the group which the polymerization unit which has an unstable radical in an acid becomes from the polymerization unit shown by the polymerization unit shown by the bottom formula (Ia), and (Ib). The chemistry magnification mold positive-resist constituent characterized by being the sulfonium salt in which sulfonium salt is shown by the bottom formula (II).



(R1 expresses a methyl group or a hydrogen atom among a formula, and R2, R3, and R4 express the alkyl group of carbon numbers 1–6 independently, respectively.)



(Q1–Q12 express hydrogen, a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1–6, or the alkoxy group of carbon numbers 1–6 mutually-independent among a formula.) X⁻ expresses a counter ion.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 characterized by X⁻ being BF₄⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, PF₆⁻, or organic sulfonate ion in a formula (II).

[Claim 3] The constituent according to claim 1 with which X⁻ is characterized by being the annular fluorine-containing cycloalkane sulfonate ion by which the fluorine-containing alkane sulfonate ion of the shape of a straight chain by which at least one hydrogen atom was permuted by the fluorine atom, and the letter of branching, or at least one hydrogen atom was permuted by the fluorine atom in a formula (II).

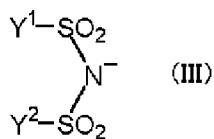
[Claim 4] The constituent according to claim 1 with which X⁻ is characterized by being the perfluoro alkane sulfonate ion of the shape of a straight chain, and the letter of branching in a formula (II).

[Claim 5] The constituent according to claim 1 with which X⁻ is characterized by being annular perfluoro cycloalkane sulfonate ion in a formula (II).

[Claim 6] The constituent according to claim 1 with which X⁻ is characterized by being perfluoro butane sulfonate ion in a formula (II).

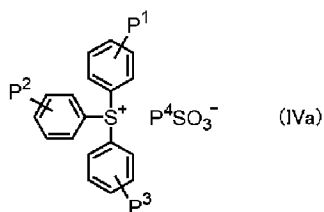
[Claim 7] The constituent according to claim 1 with which X⁻ is characterized by being perfluoro octane sulfonate ion in a formula (II).

[Claim 8] The constituent according to claim 1 characterized by X⁻ being the anion shown by the bottom formula (III) in a formula (II).

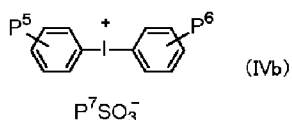


(Y1 and Y2 express among a formula the fluorine-containing alkyl group of the carbon numbers 1–8 permuted by at least one fluorine atom mutually-independent.)

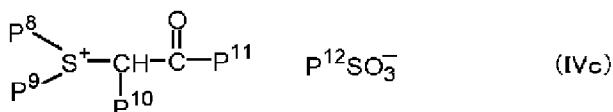
[Claim 9] Furthermore, the constituent containing at least one sort of onium salt chosen from the group which consists of sulfonium salt shown by the triphenylsulfonium salt shown by the bottom formula (IVa), the diphenyliodonium salt shown by the bottom formula (IVb), and the bottom formula (IVc) according to claim 1 to 8.



(P1-P3 express hydrogen, a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 mutually-independent among a formula, and P4SO3- expresses organic sulfonate ion.)



(P5 and P6 express hydrogen, a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 mutually-independent among a formula, and P7SO3- expresses organic sulfonate ion.)



(P8 and P9 express among a formula the alkyl group of carbon numbers 1-6, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-10, or the alicyclic hydrocarbon radical of the carbon numbers 3-7 which complete a ring with S+ of a publication mutually-independent.) This alicyclic hydrocarbon radical may have the ketone group, and at least one -CH2- of this alicyclic hydrocarbon radical may be permuted by the oxygen atom or the sulfur atom. P -- ten -- a hydrogen atom -- expressing -- P -- 11 -- a carbon number -- one - six -- an alkyl group -- a carbon number -- three - ten -- cycloalkyl -- a radical -- or -- permuting -- having -- **** -- a ring -- a radical -- expressing -- or -- or -- P -- ten -- P -- 11 -- adjoining -- CHC -- (-- O --) -- a radical -- together -- becoming -- a 2-oxo-cycloalkyl radical -- expressing . P12SO3- expresses organic sulfonate ion.

[Claim 10] The constituent according to claim 1 to 9 whose content of the polymerization unit which has an unstable radical in the acid in resin is 10-80-mol %.

[Claim 11] The polymerization unit to which resin is further led from p-hydroxystyrene, the polymerization unit drawn from m-hydroxystyrene, The polymerization unit drawn from acrylic-acid

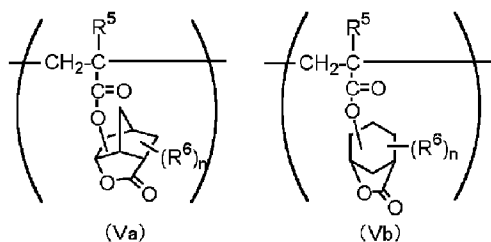
3-hydroxy-1-adamantyl, (Meta) An acrylic acid 3, the polymerization unit drawn from

5-dihydroxy-1-adamantyl, (Meta) The polymerization unit drawn from the AKURIRO (meta)

xyloxy-gamma-butyrolactone by which the lactone ring may be permuted by alkyl, And the constituent

containing at least one sort of polymerization units chosen from the group which consists of a

polymerization unit of the alicyclic lactone shown by the bottom type (Va) and (Vb) according to claim 1 to 10.



(R5 and R6 express hydrogen, methyl, or trifluoromethyl mutually-independent among a formula, and n expresses the integer of 1-3.) When R6 is plurality, it may be mutually the same or you may differ.

[Claim 12] The constituent according to claim 1 to 11 with which resin has the polymerization unit of 2-norbornene, and the polymerization unit of an aliphatic series partial saturation dicarboxylic acid anhydride in a pan.

[Claim 13] Furthermore, the constituent according to claim 1 to 12 which contains amines as a quencher.

[Claim 14] Furthermore, the constituent containing a surfactant according to claim 1 to 13.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resist constituent of the chemistry magnification mold used for micro processing of a semi-conductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is so possible that exposure wavelength is theoretically short so that the lithography process which used the resist constituent may usually be adopted as micro processing of a semi-conductor and it may be expressed with the formula of Rayleigh (Rayleigh) of a diffraction limitation in lithography to raise resolution. It has short wavelength every year, promising ** of the F2 excimer laser with a wavelength of 157nm is carried out as the next-generation exposure light source, and, as for the exposure light source for lithography used for manufacture of a semi-conductor, soft X ray (EUV) with a wavelength of 13nm or less is proposed as g line with a wavelength of 436nm, i line with a wavelength of 365nm, the KrF excimer laser with a wavelength of 248nm, and the ArF excimer laser with a wavelength of 193nm as the light source after that.

[0003] Since the light source of wavelength shorter than g lines, such as an excimer laser, and i line has the low illuminance and it is necessary to raise the sensibility of a resist, the catalysis of the acid generated by exposure from sulfonium salt is used, and the so-called chemistry magnification mold resist containing the resin which has the radical which **** with the acid is used (for example, patent reference 1).

[Patent reference 1] JP,2000-275845,A (the 2nd page, 6-7 pages, 10-12 pages)

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the conventional chemistry magnification mold resist, what has high sensibility had the bad resist configuration, especially the head became round, and what has a

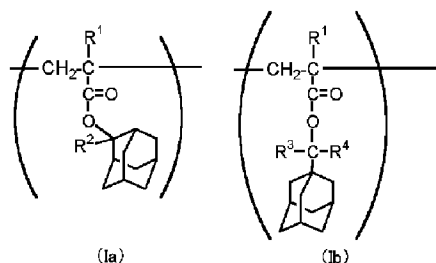
conversely good resist configuration had the problem that sensibility was low. Moreover, what has high resolution had the bad resist configuration, what has a good resist configuration had the problem that resolution was bad, and the problem was in the balance of sensibility, resolution, and a resist configuration.

[0005] The purpose of this invention is suitable for excimer laser lithography, such as ArF and KrF, and balance is good, sensibility is high, and its resist configuration is good and is to offer the positive-resist constituent of a chemistry magnification mold also with still higher resolution.

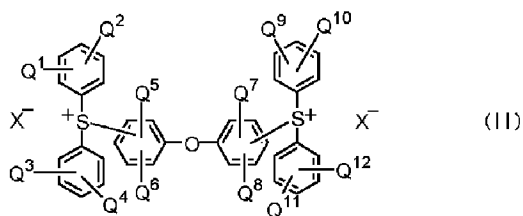
[0006] this invention persons completed a header and this invention for the resist constituent with sufficient balance of sensibility and a resist configuration by using combining the resin which has a specific polymerization unit, and specific sulfonium salt, as a result of adding examination.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Namely, although this invention has the polymerization unit which has an unstable radical in an acid and is insoluble or refractory in an alkali water solution in itself In the resist constituent containing the resin which becomes meltable in an alkali water solution in an operation of an acid, and sulfonium salt It is at least one sort chosen from the group which the polymerization unit which has an unstable radical in an acid becomes from the polymerization unit shown by the polymerization unit shown by the bottom formula (Ia), and (Ib). Sulfonium salt is applied to the chemistry magnification mold positive-resist constituent which is the sulfonium salt shown by the bottom formula (II).



(R1 expresses a methyl group or a hydrogen atom among a formula, and R2, R3, and R4 express the alkyl group of carbon numbers 1-6 independently, respectively.)



(Q1-Q12 express hydrogen, a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 mutually-independent among a formula.) X- expresses a counter ion.

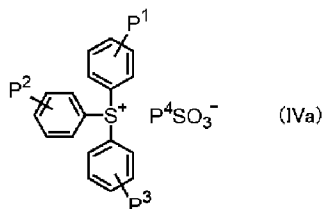
[0008]

[Embodiment of the Invention]

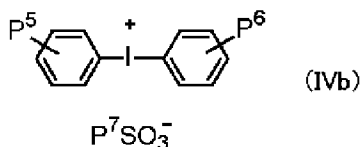
[0009] Although the chemistry magnification mold positive-resist constituent of this invention has the polymerization unit which has an unstable radical in an acid and is insoluble or refractory in an alkali water solution in itself In the resist constituent containing the resin which becomes meltable in an alkali water solution in an operation of an acid, and sulfonium salt The polymerization unit which has an unstable radical

in an acid is at least one sort chosen from the group which consists of the aforementioned formula (Ia) and (Ib), and is characterized by being the sulfonium salt in which sulfonium salt is shown by the aforementioned formula (II).

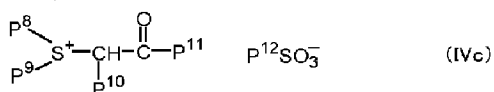
[0010] By making radiations, such as light and an electron ray, act on the matter itself or the resist constituent containing the matter, the matter decomposes and the acid generator used for the resist constituent of a chemistry magnification mold generates an acid. In the constituent of this invention, at least one sort of onium salt further chosen as JP,7-25846,A, JP,7-252214,A, etc. from the group which consists of sulfonium salt shown by the thing of a publication, the triphenylsulfonium salt shown by the bottom formula (IVa), the diphenyliodonium salt shown by the bottom formula (IVb), and the bottom formula (IVc) as this acid generator using the sulfonium salt shown by said formula (II) can also be used together.



(P1-P3 express hydrogen, a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 mutually-independent among a formula, and P4SO3- expresses organic sulfonate ion.)



(P5 and P6 express hydrogen, a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 mutually-independent among a formula, and P7SO3- expresses organic sulfonate ion.)



(P8 and P9 express among a formula the alkyl group of carbon numbers 1-6, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-10, or the alicyclic hydrocarbon radical of the carbon numbers 3-7 which complete a ring with S+ of a publication mutually-independent.) This alicyclic hydrocarbon radical may have the ketone group, and at least one -CH2- of this alicyclic hydrocarbon radical may be permuted by the oxygen atom or the sulfur atom. P -- ten -- a hydrogen atom -- expressing -- P -- 11 -- a carbon number -- one - six -- an alkyl group -- a carbon number -- three - ten -- cycloalkyl -- a radical -- or -- permuting -- having -- **** -- a ring -- a radical -- expressing -- or -- or -- P -- ten -- P -- 11 -- adjoining -- CHC -- (--- O ---) -- a radical -- together -- becoming -- a 2-oxo-cycloalkyl radical -- expressing . P12SO3- expresses organic sulfonate ion.

[0011] Next, the resin which constitutes the resist constituent of this invention is explained. This resin has the polymerization unit which has an unstable radical in an acid. According to an operation of an acid, a part

of unstable radical **** in an acid, and, thereby, resin serves as fusibility at an alkali water solution. In an acid, specifically as an unstable radical The various ester of a carboxylic acid For example, the alkyl ester represented by methyl ester and tert-butyl ester, Methoxymethyl ester, ethoxy methyl ester, 1-ethoxyethyl ester, 1-iso butoxy ethyl ester, 1-isopropoxy ethyl ester, 1-ethoxy propyl ester, 1-(2-methoxyethoxy) ethyl ester, 1-(2-acetoxyethoxy)ethyl ester, 1-[2-(1-adamantyloxy) ethoxy] ethyl ester, 1-[2-(1-adamantane carbonyloxy) ethoxy] ethyl ester, Tetrahydro-2-furil ester and acetal mold ester like tetrahydro-2-pyranyl ester, Isobornyl ester and 2-alkyl-2-adamanthyl ester, alicyclic ester like 1-(1-adamanthyl)-1-alkyl alkyl ester, etc. are mentioned. An acrylic thing like methacrylic ester or acrylic ester (meta) is sufficient as the monomer led to the polymerization unit which has such carboxylate, and what the carboxylate radical combined with the alicyclic monomer is sufficient as it like norbornene carboxylate, tricyclo decene carboxylate, and tetracyclo decene carboxylate.

[0012] ** which contains an alicycle group like for example, 2-alkyl-2-adamanthyl and 1-(1-adamanthyl)-1-alkyl alkyl as a radical which **** according to an operation of an acid among such monomers -- since resolution is excellent when what has a high radical is used, it is desirable. such ** -- as a monomer containing a high radical, acrylic-acid (meta) 2-alkyl-2-adamanthyl, acrylic-acid (meta) 1-(1-adamanthyl)-1-alkyl alkyl, 5-norbornene-2-carboxylic-acid 2-alkyl-2-adamanthyl, 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-(1-adamanthyl)-1-alkyl alkyl, etc. are mentioned. When acrylic-acid 2-alkyl-2-adamanthyl is especially (meta) used as a monomer, since resolution is excellent, it is desirable. As an example of representation of such (meta) acrylic-acid 2-alkyl-2-adamanthyl, acrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl, methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl, acrylic-acid 2-ethyl-2-adamanthyl, methacrylic-acid 2-ethyl-2-adamanthyl, acrylic-acid 2-n-butyl-2-adamanthyl, etc. are mentioned, for example. Especially (meta) in these, when acrylic-acid 2-ethyl-2-adamanthyl is used, since sensibility and heat-resistant balance are good, it is desirable. Other monomers with the radical which **** according to an operation of an acid may be used together if needed.

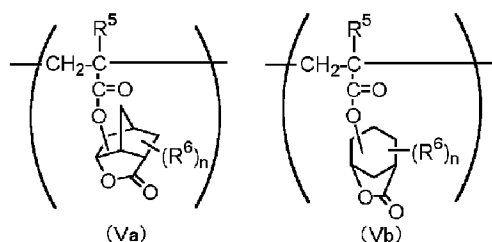
[0013] (Meta) Acrylic-acid 2-alkyl-2-adamanthyl can usually be manufactured by the reaction with 2-alkyl-2-ADAMANTA Norian or its metal salt, acrylic-acid halide, or methacrylic-acid halide.

[0014] or [not ****(ing) the resin in this invention according to the operation of an acid other than the polymerization unit which has an unstable radical in the above acids] -- or it is also possible to contain other polymerization units which cannot **** easily. As other polymerization units which may be contained, the polymerization unit of the monomer which has the carboxylic-acid radical of isolation like an acrylic acid or a methacrylic acid, for example, a polymerization unit of an aliphatic series partial saturation dicarboxylic acid anhydride like a maleic anhydride or itaconic acid anhydride, the polymerization unit of 2-norbornene, the polymerization unit of acrylonitrile (meta), the polymerization unit of various (meta) acrylic ester, etc. can be mentioned. Although it is large in ArF exposure and it is not desirable, since there is no problem of light absorption in KrF exposure, the polymerization unit of hydroxystyrene can be used. [of light absorption]

[0015] The polymerization unit especially drawn from p-hydroxystyrene in the resin in this invention, The polymerization unit drawn from m-hydroxystyrene, the polymerization unit drawn from acrylic-acid (meta) 3-hydroxy-1-adamanthyl, An acrylic acid 3, the polymerization unit drawn from 5-dihydroxy-1-adamanthyl, (Meta) It is desirable to carry out copolymerization of the polymerization unit drawn from the alicyclic

lactone shown by the polymerization unit drawn from the AKURIRO (meta) yloxy-gamma-butyrolactone by which the lactone ring may be permuted by alkyl, the bottom type (Va), and (Vb) in respect of [to the substrate of a resist] an adhesive property.

[0016]

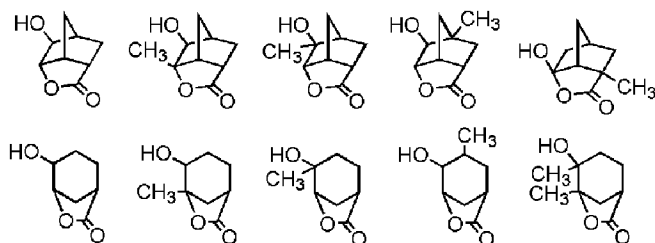


(R⁵ and R⁶ express hydrogen, methyl, or trifluoromethyl mutually-independent among a formula, and n expresses the integer of 1-3.) When R⁶ is plurality, it may be mutually the same or you may differ.

[0017] (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, an acrylic acid (meta) 3, and

5-dihydroxy-1-adamantyl can also be manufactured by making the hydroxy adamantane which corresponds, for example react with an acrylic acid (meta) or its halide, although marketed. Moreover, AKURIRO (meta) yloxy-gamma-butyrolactone can be manufactured by making an acrylic acid or a methacrylic acid react to the alpha- or beta-BUROMO-gamma-butyrolactone by which the lactone ring may be permuted by alkyl, or making acrylic-acid halide or methacrylic-acid halide react to the alpha- or beta-hydroxy-gamma-butyrolactone by which the lactone ring may be permuted by alkyl. The acrylic ester (meta) of the alicyclic lactone in which the monomer for leading per polymerization of the alicyclic lactone shown by the formula (Va) and (Vb) specifically has the following hydroxyl groups, those mixture, etc. are mentioned. These ester can be manufactured by the reaction of the alicyclic lactone and the acrylic acids (meta) which have the hydroxyl group which corresponds, for example (for example, JP,2000-26446,A).

[0018]



[0019] Acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, an acrylic acid (meta) 3, the polymerization unit of

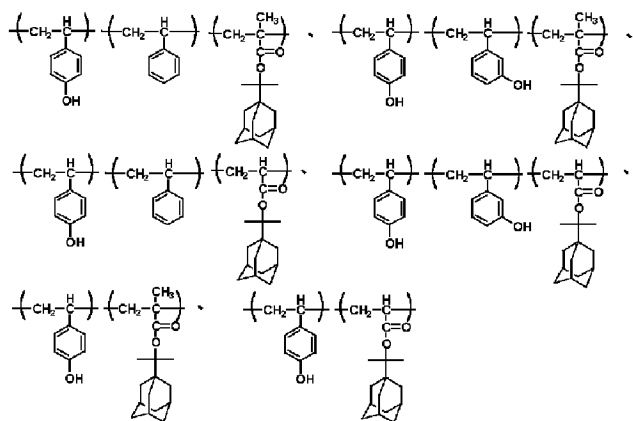
5-dihydroxy-1-adamantyl, (Meta) The polymerization unit of alpha-(meta) AKURIRO

yloxy-gamma-butyrolactone, the polymerization unit of beta-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone, Each polymerization unit of the alicyclic lactone shown by the formula (Va) and (Vb) has a high polarity, and its adhesive property to the substrate of the resist containing it improves by making those either exist in resin. These polymerization units contribute also to improvement in the definition of a resist again.

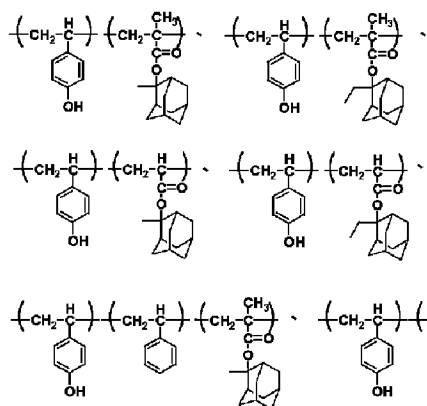
[0020] As a monomer for leading per polymerization of AKURIRO (meta) yloxy-gamma-butyrolactone here For example, alpha-AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone, alpha-meta-KURIRO

xyloxy- γ -butyrolactone, α -AKURIRO xyloxy - β and β -dimethyl- γ -butyrolactone, α -meta-KURIRO xyloxy - β and β -dimethyl- γ -butyrolactone, α -AKURIRO xyloxy- α -methyl- γ -butyrolactone, α -meta-KURIRO xyloxy- α -methyl- γ -butyrolactone, β -AKURIRO xyloxy- γ -butyrolactone, β -meta-KURIRO xyloxy- γ -butyrolactone, β -meta-KURIRO xyloxy- α -methyl- γ -butyrolactone, etc. are mentioned.

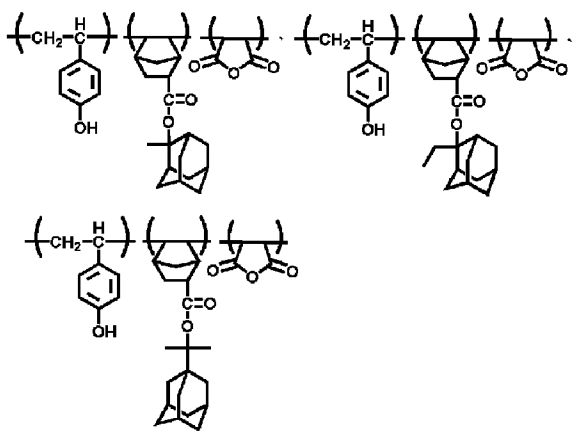
[0021] In KrF excimer laser exposure, as a polymerization unit of the resin in this invention, even if it uses the polymerization unit of hydroxystyrene, sufficient permeability can be obtained. Specifically, the copolymerization resin which has p- or m-hydroxystyrene polymerization unit further is mentioned as resin in this invention. When obtaining such copolymerization resin, after carrying out the radical polymerization of the corresponding acrylic ester (meta) monomer, acetoxystyrene, and the styrene, it can obtain by carrying out a deacetylation with an acid. The resin obtained from the combination of a polymerization unit as shown below as resin in this invention is mentioned.



[0022]



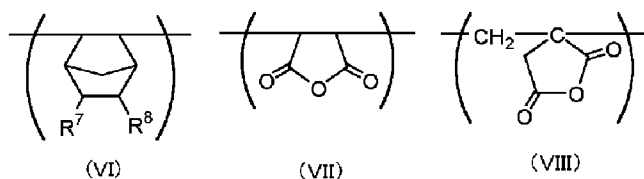
[0023]



[0024] It is more advantageous to use 2-alkyl-2-adamantyl and 1-(1-adamantyl)-1-alkyl alkyl for an acid as an unstable radical in these cases in respect of dry etching resistance.

[0025] Moreover, since it has a direct alicycle radical in the principal chain, resin including the polymerization unit of 2-norbornene serves as strong structure, and the property of excelling in dry etching resistance is shown. The polymerization unit of 2-norbornene can be introduced to a principal chain according to the radical polymerization which used together an aliphatic series partial saturation dicarboxylic acid anhydride like a maleic anhydride or itaconic acid anhydride other than 2-norbornene which corresponds, for example. Therefore, the double bond opens, and is formed and the polymerization unit of 2-norbornene can be expressed with a formula (VI). moreover, the thing which those double bonds open the polymerization unit of the maleic anhydride which is the polymerization unit of an aliphatic series partial saturation dicarboxylic acid anhydride, and the polymerization unit of itaconic acid anhydride, and is formed -- it is -- respectively -- a formula (VII) -- and (VIII) it can express.

[0026]



[0027] Here, mutually-independent, for hydrogen, the alkyl of carbon numbers 1-3, the hydroxyalkyl of carbon numbers 1-3, carboxyl, and cyano *****, radical-COOZ (Z is alcohol residue) is expressed, or R7 and R8 become together, and R7 and R8 in a formula (VI) are -C(=O) OC (=O). - The carboxylic anhydride residue shown can also be formed. As an example in case R7 and/or R8 are alkyls, methyl, ethyl, propyl, etc. are mentioned and hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, etc. are mentioned as an example in the case of similarly being hydroxyalkyl. When R7 and/or R8 are radical-COOZ(s), carboxyl serves as ester, with a carbon number of about one to eight which may be permuted alkyl, 2-oxo-oxo-run-3-, or -4-IRU etc. can be mentioned as alcohol residue equivalent to Z, for example, and a hydroxyl group, alicyclic hydrocarbon residue, etc. are mentioned here as a substituent of alkyl. then, as an example in the case of being the carboxylate residue R3 and/or R4 are indicated to be by -COOZ Methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, 2-hydroxy ethoxycarbonyl, tert-butoxycarbonyl, 2-oxo-oxo-run-3-yloxy carbonyl, 2-oxo-oxo-run-4-yloxy

carbonyl, 1 and 1, 2-trimethyl propoxy carbonyl, 1-cyclohexyl-1-methylethoxy carbonyl, 1-(4-methylcyclohexyl)-1-methylethoxy carbonyl, 1-(1-adamantyl)-1-methylethoxy carbonyl etc. is mentioned.

[0028] Moreover, as a monomer for leading per polymerization of 2-norbornene shown by the formula (VI), the following compounds can specifically be mentioned. A 2-norbornene, 2-hydroxy-5-norbornene, and 5-norbornene-2-carboxylic acid, 5-norbornene-2-carboxylic-acid methyl, 5-norbornene-2-carboxylic-acid-t-butyl, 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 1-cyclohexyl-1-methylethyl, A 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-(4-methylcyclohexyl)-1-methylethyl, A 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-(4-hydroxy cyclohexyl)-1-methylethyl, 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 1-methyl-1-(4-oxocyclohexyl) ethyl, A 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-(1-adamantyl)-1-methylethyl, 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-methylcyclohexyl, 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 2-methyl-2-adamantyl, 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 2-ethyl-2-adamantyl, 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 2-hydroxy-1-ethyl, a 5-norbornene-2-methanol, 5-norbornene -2, 3-dicarboxylic acid anhydride, etc.

[0029] Although the resin used by this invention is changed according to the class of radiation for patterning exposure, the class of radical unstable in an acid, etc., it is desirable to contain the polymerization unit generally chosen from the group which consists of the above (Ia) and (Ib) in [of the whole resin / 10 - 80 mol] %, and it is still more desirable to make it 15 - 80-mol become %. In the polymerization unit which has an unstable radical in an acid, moreover, in addition, other polymerization units which cannot **** easily due to an operation of an acid, For example, the polymerization unit drawn from acrylic-acid (meta) 3-hydroxy-1-adamantyl, An acrylic acid 3, 5-dihydroxy-1-adamantyl, the polymerization unit drawn from alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone, (Meta) The polymerization unit drawn from beta-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone, The polymerization unit shown by the formula (Va) drawn from alicyclic lactone, and (Vb), The polymerization unit drawn from hydroxystyrene, the polymerization unit shown by the formula (VI) drawn from 2-norbornene, The polymerization unit of the maleic anhydride shown by the formula (VII) which is the polymerization unit of an aliphatic series partial saturation dicarboxylic acid anhydride, When making the polymerization unit shown by the formula (VII) drawn from itaconic acid anhydride exist, it is desirable to make it those sum totals serve as the 20-90-mol range of % among the whole resin.

[0030] In addition, since it is hard to tend carry out the polymerization of these in making 2-norbornene and an aliphatic series partial saturation dicarboxylic acid anhydride into a copolymerization monomer, it is desirable to use these superfluously in consideration of this point.

[0031] Next, the sulfonium salt in this invention is explained. In the sulfonium salt shown by the formula (II) in this invention, Q1-Q12 are hydrogen, a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 mutually-independent. In the case of three or more carbon numbers, this alkyl group and the alkoxy group may branch also with the straight chain. As an example of a concrete alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, tert-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, etc. are mentioned, and a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, butoxy one, etc. are mentioned as an example of an alkoxy group.

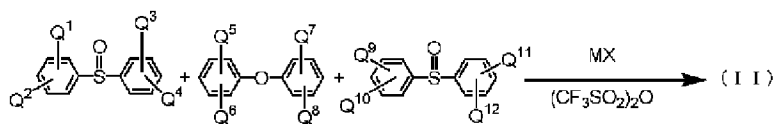
[0032] Moreover, in a formula (II), X- expresses a counter ion. As X-, BF₄-, AsF₆-, SbF₆-, PF₆-, or an

organic sulfonate is mentioned. As this organic sulfonate ion, alkane sulfonate ion, aromatic series sulfonate ion, fluorine-containing alkane sulfonate ion, perfluoro alkane sulfonate ion, an imide anion, etc. are mentioned. The shape of a straight chain, the letter of branching, or annular are sufficient as the carbon frame in alkane sulfonate ion, fluorine-containing alkane sulfonate ion, and perfluoro alkane sulfonate ion. Specifically, the fluorine-containing alkane sulfonate ion of the shape of a straight chain by which at least one hydrogen atom was permuted by the fluorine atom, and the letter of branching, or annular fluorine-containing cycloalkane sulfonate ion is mentioned as X⁻. Moreover, the perfluoro alkane sulfonate ion of the letter of branching by which all the hydrogen atoms of the perfluoro alkane sulfonate ion of the shape of a straight chain by which all the hydrogen atoms of a straight chain-like alkyl group were permuted by the fluorine atom, or the letter alkyl group of branching were permuted by the fluorine atom as X⁻ is mentioned. Moreover, the annular perfluoro cycloalkane sulfonate ion by which all the hydrogen atoms were permuted by the fluorine atom is mentioned as X⁻.

[0033] Specifically, methane sulfonate ion and camphor sulfonate ion are mentioned as alkane sulfonate ion. As aromatic series sulfonate ion, benzene sulfonate ion, p-toluene sulfonate ion, and triisopropyl benzene sulfonate ion are mentioned. As fluorine-containing alkane sulfonate ion, 2, 2, and 2-trifluoro ethane sulfonate ion, 1, and 1-difluoroethane sulfonate ion is mentioned. As perfluoro alkane sulfonate ion, trifluoromethane sulfonate ion, perfluoro butane sulfonate ion, and perfluoro octane sulfonate ion are mentioned. As an imide anion, trifluoro-N-[(trifluoromethyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt ion, perfluoro-N-[(perfluoro ethyl) sulfonyl]-1-ethane sulfone AMIDATO ion, trifluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt ion, perfluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl]-1-butane sulfone AMIDATO ion, etc. are mentioned. In these, perfluoro alkane sulfonate ion, especially perfluoro butane sulfonate ion are desirable.

[0034] The sulfonium salt shown by the formula (II) can be manufactured according to a well-known approach. For example, Chem.Pharm.Bull., Vol.29, and 3753 (1981) According to a publication, a corresponding diphenyl sulfoxide and a corresponding diphenyl ether system compound, and an organic-acid metal salt can be manufactured according to the following reaction scheme made to react under existence of a trifluoroacetic acid anhydride.

[0035]



[0036] Q¹-Q¹² are as having given the definition previously among a formula, M expresses sodium, a potassium, silver, or hydrogen, and X is as having given the definition previously.

[0037] The following compounds can be mentioned as a concrete example of the sulfonium salt shown by the formula (II). (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (methane sulfonate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (benzene sulfonate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (p-toluene sulfonate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (camphor sulfonate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (triisopropyl benzene sulfonate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (pentafluoro benzene sulfonate),

(OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (trifluoromethane sulfonate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (perfluoro butane sulfonate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (perfluoro octane sulfonate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw {trifluoro-N-[(trifluoromethyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt}, (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw {perfluoro-N-[(perfluoro ethyl) sulfonyl]-1-ethane sulfone friend dirt}, (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw {perfluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl]-1-butane sulfone friend dirt}, (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw {trifluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt}, (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (tetrafluoroborate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (hexafluoro arsenate), (OKISHIJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium A screw (hexafluoro anti MONATO), bis-(OKISHIJI -4, 1-phenylene) diphenyl sulfonium Screw (hexafluoro phosphate)

[0038] (OKISHIJI -4, 1-phenylene) BISUJI (4-tert buthylphenyl) sulfonium A screw (trifluoromethane sulfonate), BISUJI (OKISHIJI -4, 1-phenylene) (4-tert buthylphenyl) sulfonium A screw (perfluoro butane sulfonate), BISUJI (OKISHIJI -4, 1-phenylene) (p-tolyl) sulfonium Screw (trifluoromethane sulfonate) etc.

[0039] Next, it sets to the formula (IVa) which expresses at least one sort of onium salt chosen from a triphenylsulfonium salt and a diphenyliodonium salt in this invention, (IVb), and (IVc). P1, P2, P3, P4, P5, P8, P9, and P10 could express hydrogen, the hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 mutually-independent, respectively, and, in the case of three or more carbon numbers, the alkyl group and the alkoxy group may branch also with the straight chain. As an example of a concrete alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, tert-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, etc. are mentioned, and a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. are mentioned as an example of an alkoxy group. Moreover, formula (IVa) and (IVb) P which sets and constitutes anion $6SO_3^-$, and $7SO_3^-$ express organic sulfonate ion. Here, P6 and P7 can be the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-8, the alkyl group of carbon numbers 1-8, the aromatic series radical of carbon numbers 6-12, and a camphor radical independently that what is necessary is just a with a carbon number of about one to 12 organic radical, respectively. The above mentioned thing and the same thing are mentioned as examples, such as a perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-8, an alkyl group of carbon numbers 1-8, and an aromatic series radical of carbon numbers 6-12. Moreover, in a formula (IVc), a trifluoromethyl radical, a pentafluoro ethyl group, heptafluoro butyl, a nonafluorobutyl group, etc. are mentioned that P11 and P12 should just be the perfluoroalkyl radicals of carbon numbers 1-4 respectively and independently.

[0040] If the triphenylsulfonium salt shown by the triphenylsulfonium salt shown by the formula (IVa), the diphenyliodonium salt shown by the formula (IVb), and the formula (IVc) has a commercial item, it can be used for it as it is, and also it can be manufactured according to a conventional method. As a process of a triphenylsulfonium salt (IVa) For example, the silver salt of the same sulfonic acid as the anion of the compound aiming at a corresponding triphenylsulfonium star's picture and the approach of making it react, Chem.Pharm.Bull., Vol.29, and 3753 (1981) It applies to a publication correspondingly. A corresponding diphenyl sulfoxide and a corresponding benzenoid compound, and a perfluoro alkane sulfonic acid The approach, publication number which are made to react under existence of a trifluoroacetic acid anhydride 8-311018 It applies to the publication of a number official report correspondingly. After making a

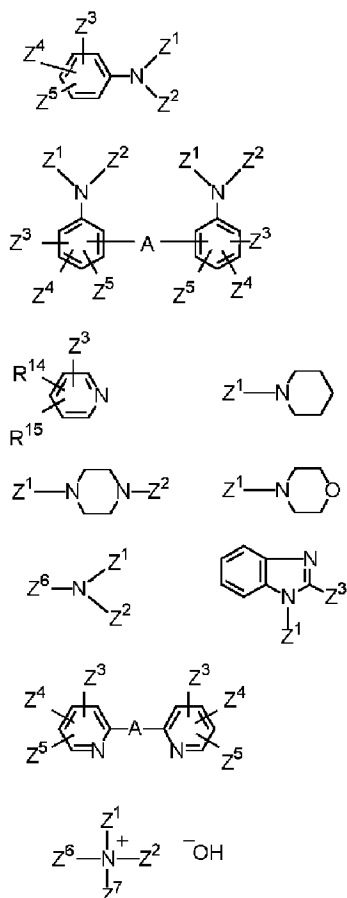
corresponding aryl GURINIYA reagent react with a thionyl chloride, making it react with Tori ORGANO silyl halide subsequently and considering as triarylsulfonium halide, it can manufacture by the silver salt of the same sulfonic acid as the anion of the compound made into the purpose, the approach of making it react, etc. Moreover, the compound P1 and P2 in a formula (IVa), and/or whose P3 are hydroxyl groups is the above-mentioned publication number. 8-311018 It can manufacture by processing the triphenylsulfonium salt which has a tert-butoxy radical on the benzene ring with the same sulfonic acid as the anion of the compound according to the publication of a number official report, and desorbing tert-butyl.

[0041] moreover, as a process of a diphenyliodonium salt (IVb) For example, J.Am.Chem.Soc., vol.81, and 342 (1959) It applies to a publication correspondingly. The approach of adding the sulfonic acid same after making the Yeoh Jill sulfuric acid and a corresponding aryl compound reacting as the anion of the compound made into the purpose, How to add the same sulfonic-acid acid as the anion of the compound to which the resultant which adds iodine and trifluoroacetic acid into the mixed liquor of an acetic anhydride and a fuming nitric acid, and is acquired, and the corresponding aryl compound were made to react and which is made contemptuous glance-like, After making concentrated sulfuric acid trickle and react to a corresponding aryl compound and the mixture of an acetic anhydride and a potassium iodate according to the publication of JP,9-179302,A, it can manufacture by the approach of adding the same sulfonic acid as the anion of the compound made into the purpose etc. Moreover, as a process of a triphenylsulfonium salt (IVc), it can manufacture by the metal salt of the same imido acid as the anion of the compound aiming at a corresponding triphenylsulfonium star's picture, the approach of making it react, etc., for example.

[0042] The following compounds can be mentioned as an example of the triphenylsulfonium salt equivalent to a formula (IVa), (IVb), and (IVc), and a diphenyliodonium salt.

[0043] Triphenylsulfonium A methane sulfonate, triphenylsulfonium Ethane sulfonate, Triphenylsulfonium A trifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium Perfluoro butane sulfonate, Triphenylsulfonium Perfluoro octane sulfonate, Triphenylsulfonium p-toluene sulfonate, triphenylsulfonium Camphor sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Methane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Ethane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Perfluoro butane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Perfluoro octane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Benzene sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium p-toluene sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Camphor sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, Tris (4-methylphenyl) sulfonium Trifluoromethane sulfonate, Tris (4-methoxypheny) sulfonium Perfluoro butane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium p-toluene sulfonate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium Perfluoro butane sulfonate, Tris (4-methylphenyl) sulfonium Perfluoro butane sulfonate, Tris (4-methoxypheny) sulfonium Perfluoro butane sulfonate, Tris (4-t-buthylphenyl) sulfonium Perfluoro butane sulfonate, tris (4-t-buthylphenyl) sulfonium A perfluoro octane sulfonate, [0044] Diphenyliodonium A perfluoro butane sulfonate, JI (4-methoxypheny) iodonium Perfluoro butane sulfonate, JI (4-tert-buthylphenyl) iodonium Perfluoro butane sulfonate, JI (4-tert-buthylphenyl) iodonium Perfluoro octane sulfonate, JI (4-tert-buthylphenyl) iodonium Methane sulfonate, JI (4-tert-buthylphenyl) iodonium Ethane sulfonate, JI (4-tert-buthylphenyl) iodonium Trifluoromethane sulfonate, JI (4-tert-buthylphenyl) iodonium Benzene sulfonate, JI (4-tert-buthylphenyl)

iodonium 2, 4, 6-triisopropyl benzene sulfonate, JI (4-tert-buthylphenyl) iodonium A camphor sulfonate,
 [0045] Triphenylsulfonium Trifluoro-N-[(trifluoromethyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt, 4-tert
 buthylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro-N-[(trifluoromethyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt,
 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro-N-[(trifluoromethyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt, Tree
 4-tert buthylphenyl sulfonium Trifluoro-N-[(trifluoromethyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt,
 Triphenylsulfonium Perfluoro-N-[(perfluoro ethyl) sulfonyl]-1-ethane sulfone friend dirt, 4-tert
 buthylphenyl diphenyl sulfonium Perfluoro-N-[(perfluoro ethyl) sulfonyl]-1-ethane sulfone friend dirt,
 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Perfluoro-N-[(perfluoro ethyl) sulfonyl]-1-ethane sulfone friend dirt,
 Tree 4-tert buthylphenyl sulfonium Perfluoro-N-[(perfluoro ethyl) sulfonyl]-1-ethane sulfone friend dirt,
 [0046] Triphenylsulfonium Perfluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl]-1-butane sulfone friend dirt, 4-tert
 buthylphenyl diphenyl sulfonium Perfluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl]-1-butane sulfone friend dirt,
 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Perfluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl]-1-butane sulfone friend dirt,
 Tree 4-tert buthylphenyl sulfonium Perfluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl]-1-butane sulfone friend dirt,
 [0047] Triphenylsulfonium Trifluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt, 4-tert
 buthylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt,
 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt,
 4-methoxypheny diphenyl sulfonium Trifluoro-N-[(perfluoro butyl) sulfonyl] methanesulfon friend dirt etc.
 [0048] Moreover, in the positive-resist constituent of the chemistry magnification mold of this invention,
 the performance degradation by deactivation of the acid accompanied by the basic compound, especially
 the basic nitrogen-containing organic compound, for example, amines, every length after exposure by adding
 as a quencher is improvable. As a concrete example of the basic compound used for a quencher, a thing as
 shown by each following formula is mentioned.
 [0049]



[0050] Z¹, Z², and Z⁷ express hydrogen, alkyl, cycloalkyl, or aryl independently among a formula, respectively. This alkyl, cycloalkyl, or aryl may be independently permuted by the hydroxyl group, the amino group, or the alkoxy group of carbon numbers 1–6, respectively. This amino group may be permuted by the alkyl group of carbon numbers 1–4. Moreover, this alkyl has about one to six desirable carbon number, this cycloalkyl has about five to ten desirable carbon number, and this aryl has about six to ten desirable carbon number. Z³, Z⁴, and Z⁵ express hydrogen, alkyl, cycloalkyl, aryl, or ARUKOKISHI independently, respectively. this alkyl, cycloalkyl, aryl, or alkoxy ** — respectively — independent — a hydroxyl group, the amino group, or the alkoxy group of carbon numbers 1–6 — you may come out and permute. This amino group may be permuted by the alkyl group of carbon numbers 1–4. Moreover, this alkyl has about one to six desirable carbon number, this cycloalkyl has about five to ten desirable carbon number, this aryl has about six to ten desirable carbon number, and this alkoxy ** and its about one to six carbon number are desirable. Z⁶ expresses alkyl or cycloalkyl. this alkyl or cycloalkyl — respectively — independent — a hydroxyl group, the amino group, and the alkoxy group of carbon numbers 1–6 — you may come out and permute. This amino group may be permuted by the alkyl group of carbon numbers 1–4. Moreover, this alkyl has about one to six desirable carbon number, and this cycloalkyl has about five to ten desirable carbon number. A expresses alkylene, carbonyl, an imino ** sulfide, or disulfide. As for this alkylene, it is desirable that it is about two to six carbon number. Moreover, in Z¹–Z⁷, the any are sufficient about what can take both straight chain structure and branching structure.

[0051] As such a compound, specifically Hexylamine, a heptyl amine, An octyl amine, a nonyl amine, a

DESHIRU amine, an aniline, 2-, 3-, or 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 1- or 2-naphthylamine, ethylenediamine, The tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, 4, and 4'-diamino -1, 2-bibenzyl, The 4 and 4'-diamino -3, 3'-dimethyl diphenylmethane, 4, and 4'-diamino -3, 3'-diethyl diphenylmethane, Dibutyl amine, dipentylamine, a dihexyl amine, diheptylamine, A dioctyl amine, a dinonyl amine, a JIDESHIRU amine, N-methylaniline, A piperidine, a diphenylamine, triethylamine, a trimethylamine, Tripropylamine, tributylamine, tripentylamine, trihexyl amine, A triheptyl amine, trioctylamine, a TORINO nil amine, a tridecyl amine, Methyl dibutyl amine, methyl dipentylamine, a methyl dihexyl amine, Methyl dicyclohexylamine, methyl diheptylamine, a methyl dioctyl amine, A methyl dinonyl amine, a methyl JIDESHIRU amine, ethyl dibutyl amine, Ethyl dipentylamine, an ethyl dihexyl amine, ethyl diheptylamine, An ethyl dioctyl amine, an ethyl dinonyl amine, an ethyl JIDESHIRU amine, Dicyclohexyl monomethylamine, a tris [2-(2-methoxyethoxy) ethyl] amine, Tri-isopropanolamine, N,N-dimethylaniline, 2, 6-isopropyl aniline, An imidazole, a pyridine, 4-methylpyridine, 4-methyl imidazole, A bipyridine, 2, and 2'-dipyridyl amine, a G 2-pyridyl ketone, 1, 2-JI (2-pyridyl) ethane, 1, 2-JI (4-pyridyl) ethane, 1, 3-JI (4-pyridyl) propane, 1, 2-bis(2-pyridyl) ethylene, 1, 2-bis(4-pyridyl) ethylene, 1, 2-bis(4-pyridyloxy) ethane, 4 and 4'-dipyridyl sulfide, 4, and 4'-dipyridyl disulfide, 1, 2-bis(4-pyridyl) ethylene, 2, and 2'-dipicolylamine, 3 and 3'-dipicolylamine, tetramethylammonium hydroxide, Tetra-isopropyl ammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide, Tetra--n-hexyl ammonium hydroxide, tetra--n-octyl ammonium hydroxide, Phenyltrimethylammonium hydroxide, 3-(trifluoromethyl) phenyltrimethylammonium hydroxide, a choline, etc. can be mentioned.

[0052] Furthermore, the hindered amine compound which has a piperidine frame which is indicated by JP,11-52575,A can also be made into a quencher.

[0053] As for the resist constituent of this invention, it is desirable that contain resin and it contains an acid generator in 0.1 – 20% of the weight of the range 80 to 99.9% of the weight on the basis of the amount of total solids. Moreover, when using the basic compound as a quencher, it is desirable to contain in 0.01 – 1% of the weight of the range on the basis of the amount of total solids of a resist constituent. This constituent can also carry out little content of various kinds of additives, such as a sensitizer, a dissolution retardant, other resin, a surfactant, a stabilizer, and a color, if needed.

[0054] The resist constituent of this invention is used as a resist liquid constituent where each above-mentioned component is dissolved in a solvent, and it is usually applied on bases, such as a silicon wafer, according to conventional methods, such as spin coating. What is necessary is for the solvent used here to dissolve each component and to have a suitable rate of drying, and just to give a uniform and smooth paint film, after a solvent evaporates. For example, an ester; acetone like glycol-ether-ester; ethyl lactate like ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, butyl acetate, amyl acetate, and pyruvic-acid ethyl, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone, and the ketones like a cyclohexanone; the cyclic ester like gamma-butyrolactone can be mentioned. These solvents are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0055] It is applied on a base, and exposure processing for patterning is performed, and after performing heat-treatment for subsequently promoting a deprotection radical reaction, negatives are developed by the dried resist film with an alkali developer. Although the alkali developers used here can be various kinds of alkaline water solutions used in this field, generally the water solution of tetramethylammonium hydroxide or trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide (common-name choline) is used in many cases.

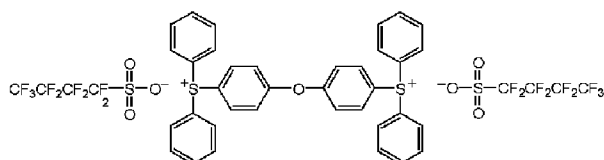
[0056] In the above, although the gestalt of operation of this invention was explained, the gestalt of operation of this invention indicated above is instantiation to the last, and the range of this invention is not limited to the gestalt of these operations. The range of this invention is shown by the claim and includes all modification in the publication of a claim, equal semantics, and within the limits further.

[0057]

[Example] Next, although an example is given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited at all by these examples. Among an example, % and the section showing a content thru/or the amount used are weight criteria, as long as there is no special mention. Moreover, weight average molecular weight is the value calculated by the gel permeation chromatography by using polystyrene as a reference standard.

[0058] The example 1 of acid-generator composition: The diphenyl sulfoxide 23.77 section, the perfluoro ethane-sulfonic-acid 36.14 section, and the diphenyl ether 10 section were taught to the synthetic flask of an acid generator B1, the anhydrous trifluoroacetic acid 50.59 section was dropped here, and it stirred at the room temperature for 16 hours. The after [concentration] chloroform 500 section was added. It washed by adding the ion-exchange-water 100 section here. The sludge was obtained by condensing to the 70 section after that, adding the ethyl-acetate 50 section, and adding the methyl-tertiary-butyl-ether 200 section here. This sludge was further dissolved in ethyl acetate, and it condensed to the 110 sections. The specified substance 46.14 section was obtained by drying a ** exception what deposited by adding the methyl-tertiary-butyl-ether 200 section here. Bis-diphenyl sulfonium this compound is indicated to be by the degree type (OKISHIJI -4, 1-phenylene) It checked that it was a screw (perfluoro butane sulfonate) by NMR (JEOL make "GX-270").

[0059]



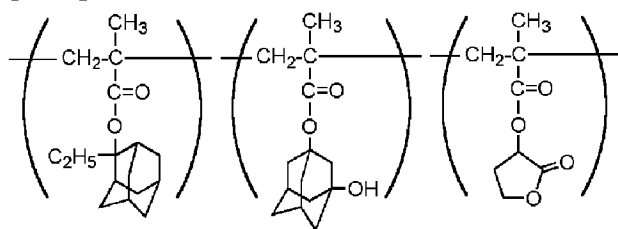
[0060] $^1\text{H-NMR}$ (chloroform - d, internal-standard matter tetramethylsilane): δ (ppm) 7.53; (d, $J = 9.2$ Hz, 4H) 7.75–7.87 (m, 20H); 7.92 [(d, $J = 8.9$ Hz, 4H)] [0061] $^{19}\text{F-NMR}$ (chloroform - d, external-standard matter hexafluoro benzene): δ (ppm) -85.26; (s, 6F) -119.66; (s, 4F) -126.21; (s, 4F) -130.52. (s, 4F) MS(ESI(+)) Spectrum): m/z 270 (divalent sake)

MS(ESI(-)) Spectrum): $M = 299.0$ [0062] The example 1 (composition of resin A1) of resin composition

methacrylic-acid 2-ethyl-2-adamantyl, methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, and alpha-meta-KURIRO yloxy-gamma-butyrolactone -- the mole ratio (the 20.0 sections: 9.5 sections : 7.3 sections) of 5:2.5:2.5 -- teaching -- all monomers -- receiving -- twice [2 weight] as many methyl isobutyl ketone as this -- in addition, it considered as the solution. there -- as an initiator -- azobisisobutyronitril -- the total amount of monomers -- receiving -- two-mol % -- it added and heated at 80 degrees C for about 8 hours. Then, actuation of having filled a lot of heptanes with reaction mixture, and settling it was performed 3 times, and was refined. Consequently, weight average molecular weight is abbreviation. The copolymer of 9,200 was obtained. This copolymer has each unit shown by the degree type, and makes this

resin A1.

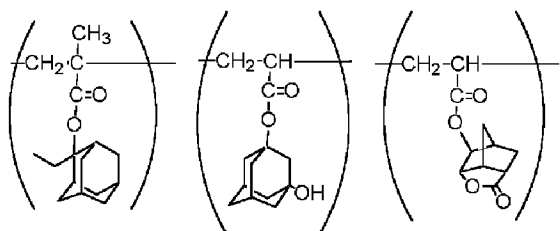
[0063]



[0064] The example 2 (composition of resin A2) of resin composition

Methacrylic-acid 2-ethyl-2-adamantyl, acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, and acrylic-acid 1-norbornane lactyl were taught by the mole ratio (the 9.8 sections: 5.9 sections : 13.7 sections) of 3:2:5, twice [2.6 weight] as many dioxane as all monomers was added, and it considered as the solution. there -- as an initiator -- azobisisobutyronitril -- the total amount of monomers -- receiving -- three-mol% -- it added and heated at 87 degrees C for about 5 hours. Then, actuation which a lot of methanols are filled [actuation] with reaction mixture, and settles it was performed 3 times, and was refined. Consequently, weight average molecular weight obtained about 10600 copolymer. This copolymer has each structural unit of a degree type, and makes this resin A2.

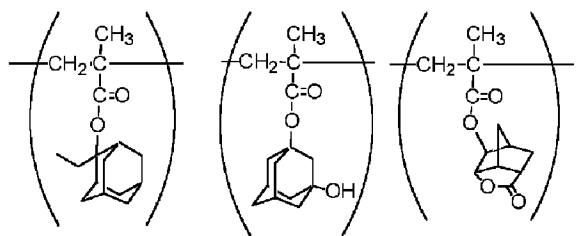
[0065]



[0066] The example 3 (composition of resin A3) of resin composition

Methacrylic-acid 2-ethyl-2-adamantyl, methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, 5-meta-KURIRO yloxy -2, and 6-norbornane KARUBO lactone were taught by the mole ratio 2:1:1 (the 11.2 sections: 5.3 sections : 5.0 sections), the 1 and 4-dioxane 50 section was added, and it considered as the solution. there -- as an initiator -- azobisisobutyronitril -- the total amount of monomers -- receiving -- two-mol % -- after adding, it heated at 85 degrees C for about 5 hours. Then, the actuation which fills a lot of heptanes with a reaction mass, and is crystallized was repeated 3 times, and when resin was refined, the molecular weight about 9300 copolymer was obtained. This copolymer has each structural unit of a degree type, and makes this resin A3.

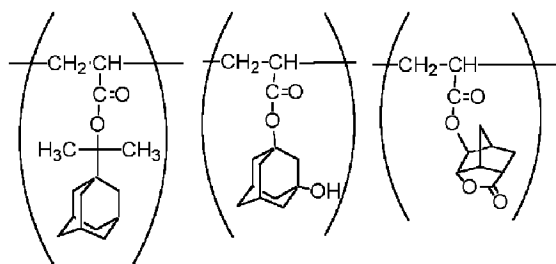
[0067]



[0068] The example 4 (composition of resin A4) of resin composition

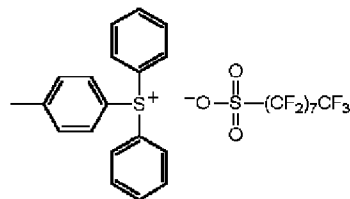
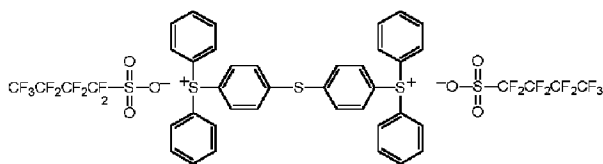
Acrylic-acid 1-(1-adamantyl)-1-methyl methyl, acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, and acrylic-acid 1-norbornane lactyl were taught by the mole ratio 3:2:5 (the 9.7 sections: 5.8 sections : 13.6 sections), the 1 and 4-dioxane 45.3 section was added, and it considered as the solution. there -- as an initiator -- azobisisobutyronitril -- the total amount of monomers -- receiving -- eight-mol % -- after adding, it heated at 85 degrees C for about 5 hours. Then, the actuation which fills a lot of methanols with a reaction mass, and is crystallized was repeated 3 times, and when resin was refined, the molecular weight about 12800 copolymer was obtained. This copolymer has each structural unit of a degree type, and makes this resin A4.

[0069]

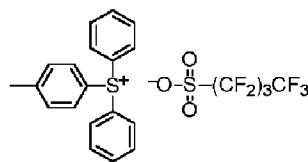


[0070] Next, the resist constituent was prepared and evaluated using the raw material shown in the following besides the resin obtained in the above example of resin composition.

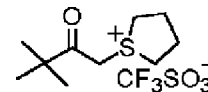
[0071] <Acid generator> C 1: (CHIOJI -4, 1-phenylene) Bis-diphenyl sulfonium Screw (perfluoro butane sulfonate)



C2: p-tolyl diphenyl sulfonium Perfluoro octane sulfonate



C3: p-tolyl diphenyl sulfonium Perfluoro butane sulfonate



C 4:3, 3-dimethyl-2-oxo-butyl Thia cyclo pen TANIUMU Trifluoromethane sulfonate

A <quencher> D 1:2, 6-diisopropyl aniline <solvent> E1: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate The 57 sections Gamma-butyrolactone The three sections E2: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate The 28.5 sections 2-heptanone The 28.5 sections Gamma-butyrolactone The 3.0 sections [0072] Each component below an example and the example of a comparison was mixed, and it dissolved, it filtered with the filter made of a fluororesin of 0.2 micrometers of apertures further, and resist liquid was prepared.

[0073] Resin (a 10 section class is a Table 1 publication)

Acid generator (a class and an amount are a Table 1 publication)

Quencher (a class and an amount are a Table 1 publication)

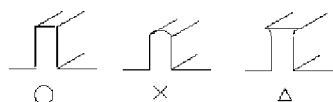
Solvent (a 80 section class is a Table 1 publication)

[0074] By BEKU [applying to a silicon wafer "ARC-29A-8" which is a constituent for organic antireflection films made from Brewer, and / 215 degrees C and the conditions for 60 seconds], the organic antireflection film with a thickness of 780A was made to form, and the spin coat was carried out so that the thickness after drying the above-mentioned resist liquid might come on this subsequently to the thickness of a publication in front Naka. After resist liquid spreading was prebaked for 60 seconds at the temperature of a publication to front Naka on the direct hot plate. In this way, the ArF excimer stepper ["NSR ArF" by NIKON CORP., NA=0.55, sigma=0.6] was used for each wafer in which the resist film was formed, light exposure was gradually changed to it, and Rhine and a tooth-space pattern were exposed. On the hot plate, after exposure performed postexposition jar BEKU to front Naka for 60 seconds at the temperature of a publication, and performed paddle development for 60 seconds in the tetramethylammonium hydroxide water solution further 2.38% of the weight. It is a thing on an organic antireflection-film substrate, the bright field pattern after development was observed with the scanning electron microscope, and the result was shown in Table 2. With in addition, a bright field pattern here It is obtained by the exposure and development whose outer frame minded the reticle in which the chromium layer (protection-from-light layer) was formed in the shape of Rhine by using a glass side (translucent part) as the base inside the frame in the chromium layer (protection-from-light layer). Therefore, after exposure development is a pattern with which the resist layer around Rhine and a tooth-space pattern is removed, and the resist layer of an outer frame remains in the outside further.

[0075] Effective sensibility 1: It displayed with the light exposure from which 0.18-micrometer Rhine and a tooth-space pattern are usually set to 1:1 by exposure.

Effective sensibility 2: It displayed with the light exposure from which 0.13-micrometer Rhine and a tooth-space pattern are set to 1:1 by 2 / 3 zona-orbicularis exposure.

Resolution: It displayed with the lower limit of Rhine separated with the light exposure of effective sensibility, and a tooth-space pattern.



configuration: — if it is a rectangle about the top configuration of the resist of the isolated Rhine pattern which comes out where Rhine in effective sensibility and a tooth-space pattern are set to 1:1 — O — when round and it was x and T-top configuration, it was displayed as **.

[0076]

[Table 1]

Example No.	Resin	Acid generator	Quencher	Solvent	PB/PEB (degree C)	Spreading thickness
Example 1	A1	The B1/0.15	section The D1/0.0075	section E1	130/130	0.39-micrometer
example 2	A1	The B1/0.20	section The D1/0.0075	section E1	130/130	0.39-micrometer
example 3	A2	The B1/0.36	section The D1/0.015	section E2	140/110	0.30-micrometer
example 4	A3	The B1/0.36	section The D1/0.015	section E2	140/130	0.30-micrometer
example 5	A4	The B1/0.36	section The D1/0.017	section E2	140/110	0.30 micrometers
Example 1 of a comparison	A1	The C1/0.15	section The D1/0.0075	section E1	130/130	Example 2 of 0.39-micrometer
comparison A1	The C2/0.20	section The D1/0.0075	section E1	130/130	Example 3 of 0.39-micrometer	comparison A2
The C2/0.20	section The D1/0.015	section E2	130/110	0.25 micrometers	C4/0.50	section

[0077]

[Table 2]

Example of No.	Effective sensibility 1	Effective sensibility 2	Resolution
Configuration (mJ/cm ²)	(mJ/cm ²)	(micrometer)	
An example 1	15.5	0.15	O
An example 2	12.0	0.15	O
An example 3	29.0	0.12	O
An example 4	22.00	0.12	O
An example 5	25.0	0.12	O
Example 1 of a comparison	26.0	Example 2	15.00.15 of a 0.15O
comparison Example 3	of x	comparison 37.00.12	x

[0078]

As shown in Table 2, compared with the example of a comparison, sensibility is high, the resist constituent of an example has the good balance of a resist configuration, and resolution's is [a constituent] high.

[0079]

[Effect of the Invention] It is suitable as resists for excimer laser lithography, such as ArF and KrF, balance is good, sensibility is high, the chemistry magnification mold positive-resist constituent of this invention has a good resist configuration, and its resolution is also still higher.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-287884

(P2003-287884A)

(43)公開日 平成15年10月10日(2003. 10. 10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2003-13208(P2003-13208)

(22)出願日 平成15年1月22日(2003. 1. 22)

(31)優先権主張番号 特願2002-13851(P2002-13851)

(32)優先日 平成14年1月23日(2002. 1. 23)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 釜淵 明

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 山田 愛理

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

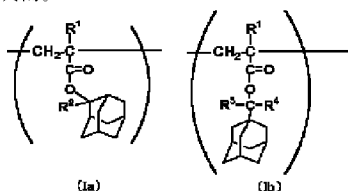
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

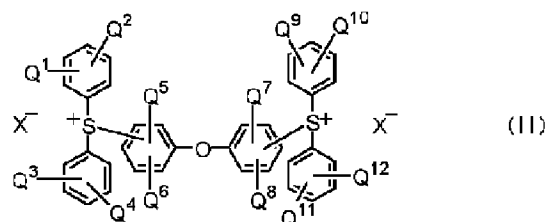
(57)【要約】

【課題】エキシマレーザーリソグラフィに適し、バランスよく感度が高くレジスト形状が良い化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、スルホニウム塩とを含有するレジスト組成物において、酸に不安定な基を持つ重合単位が、下式 (I a) で示される重合単位及び (I b) で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、スルホニウム塩が下式 (I I) で示されるスルホニウム塩である化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

(R¹ はメチル基又は水素原子。R²、R³、R⁴ は、

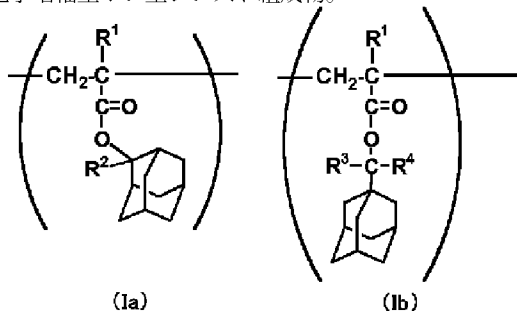
炭素数1～6のアルキル基。)



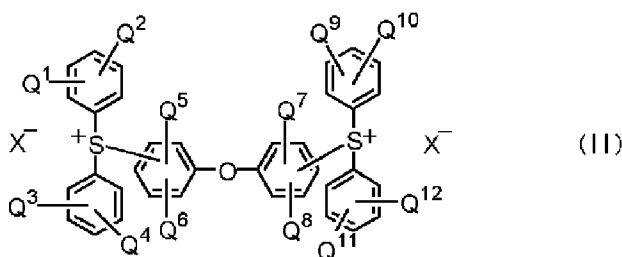
(Q¹～Q¹² は、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基。X⁻ は対イオン。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、スルホニウム塩とを含有するレジスト組成物において、酸に不安定な基を持つ重合単位が、下式 (I a) で示される重合単位及び (I b) で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、スルホニウム塩が下式 (I I) で示されるスルホニウム塩であることを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



10



(式中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を表す。 X^- は対イオンを表す。)

【請求項 2】 式 (I I) において、 X^- が BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 又は有機スルホナートイオンであることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

30

【請求項 3】 式 (I I) において、 X^- が、少なくとも 1 個の水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状もしくは分岐状の含フッ素アルカンスルホナートイオン又は少なくとも 1 個の水素原子がフッ素原子で置換された環状の含フッ素シクロアルカンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 式 (I I) において、 X^- が、直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルカンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

40

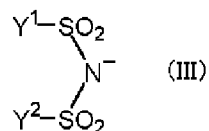
【請求項 5】 式 (I I) において、 X^- が、環状のパーフルオロシクロアルカンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】 式 (I I) において、 X^- が、パーフルオロブタンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】 式 (I I) において、 X^- が、パーフルオロオクタンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

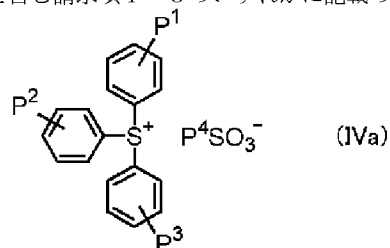
(式中、 R^1 はメチル基又は水素原子を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。)

【請求項 8】 式 (I I) において、 X^- が、下式 (I I I) で示されるアニオンであることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。



(式中、 Y^1 、 Y^2 は、互いに独立に、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 8 の含フッ素アルキル基を表す。)

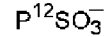
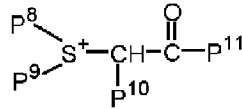
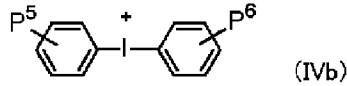
【請求項 9】 更に下式 (I V a) で示されるトリフェニルスルホニウム塩、下式 (I V b) で示されるジフェニルヨードニウム塩及び下式 (I V c) で示されるスルホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のオニウム塩を含む請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の組成物。



(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ

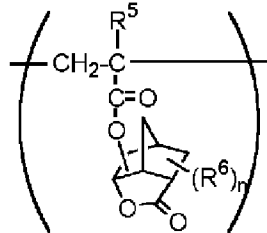
50

基を表し、 $P^4SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。）



(式中、 P^8 、 P^9 は、互いに独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、又は炭素数 3～10 のシクロアルキル基、又は記載の S^+ とともに環を完成する炭素数 3～7 の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも 1 個の $-CH_2-$ が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。 P^{10} が水素原子を表し、 P^{11} が炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又は P^{10} と P^{11} が隣接する $CHC(O)$ 基と一緒にあって 2-オキシシクロアルキル基を表す。 $P^{12}SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)

【請求項 10】樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位



(式中、 R^5 、 R^6 は、互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、 n は 1～3 の整数を表す。 R^6 が複数の場合には、互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項 12】樹脂がさらに 2-ノルボルネンの重合単位と脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位とを有する請求項 1～11 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項 1～12 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 14】さらに、界面活性剤を含有する請求項 1～13 のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のレジスト組成物に関する。

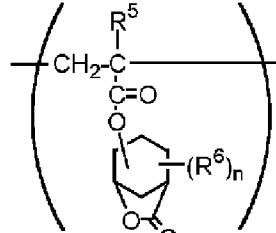
【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光

(式中、 P^5 、 P^6 は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表し、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)

10 の含有率が、10～80モル%である請求項 1～9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】樹脂がさらに、 p -ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、 m -ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、及び下式 (Va)、(Vb) で示される脂環式ラクトンの重合単位からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の重合単位を含有する請求項 1～10 のいずれかに記載の組成物。



30

波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 436nm の g 線、波長 365nm の i 線、波長 248nm の KrF エキシマレーザー、波長 193nm の ArF エキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長 157nm の F₂ エキシマレーザーが有望視され、その後は波長 13nm 以下の軟 X 線 (EUV) が光源として提案されている。

【0003】エキシマレーザー等の、g 線、i 線より短い波長の光源は照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、スルホニウム塩から露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられている (例えば特許文献 1)。

【特許文献 1】特開 2000-275845 号公報 (第 2 頁、6～7 頁、10～12 頁)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の化学増幅型レジストでは、感度が高いものはレジスト形状が悪く、特に頭が丸くなり、逆にレジスト形状が良い

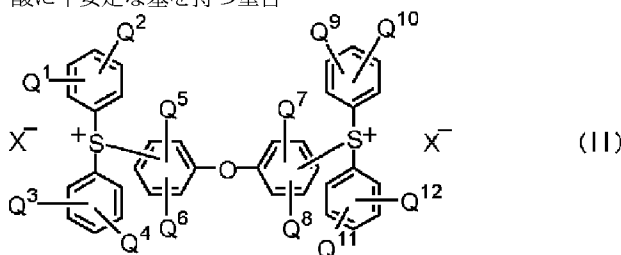
ものは感度が低いという問題があった。また、解像度の高いものはレジスト形状が悪く、レジスト形状の良いものは解像度が悪いという問題があり、感度と解像度とレジスト形状のバランスに問題があった。

【0005】本発明の目的は、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適し、バランスよく感度が高くレジスト形状が良く、さらに解像度も高い化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、検討を加えた結果、特定の重合単位を有する樹脂と特定のスルホニウム塩を組み合わせて用いることにより、感度とレジスト形状がバランスよいレジスト組成物を見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、スルホニウム塩とを含有するレジスト組成物において、酸に不安定な基を持つ重合



(式中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表す。 X^- は対イオンを表す。)

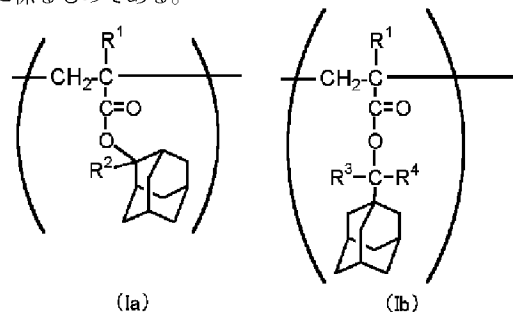
【0008】

【発明の実施の形態】

【0009】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、スルホニウム塩とを含有するレジスト組成物において、酸に不安定な基を持つ重合単位が、前記の式 (I a) 及び (I b) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、スルホニウム塩が前記の式 (I I) で示されるスルホニウム塩であることを特徴とする。

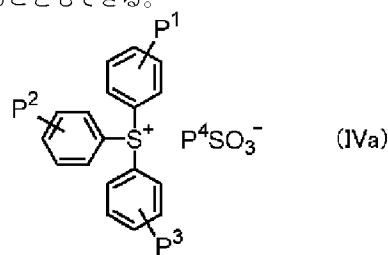
【0010】化学増幅型のレジスト組成物に用いられる酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。本発明の組成物では、該酸発生剤として、前記式 (I I) で示されるスルホニウム塩を用い、さらに、特開平7-25846号公報や特開平7-252214号公報等に記載のものや、下式 (I V a) で示されるトリフェニルスルホニウム塩、下式 (I V b) で示されるジフェニルヨード

単位が、下式 (I a) で示される重合単位及び (I b) で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、スルホニウム塩が下式 (I I) で示されるスルホニウム塩である化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。

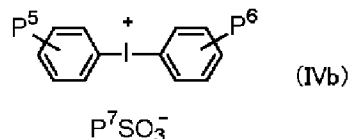


(式中、 R^1 はメチル基又は水素原子を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1～6 のアルキル基を表す。)

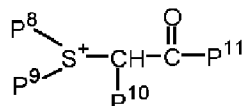
ニウム塩及び下式 (I V c) で示されるスルホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のオニウム塩を併用することもできる。



(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表し、 $P^4SO_3^-$ は、有機スルホネートイオンを表す。)



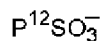
(式中、 P^5 、 P^6 は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表し、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホネートイオンを表す。)



(式中、P⁸、P⁹は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基、又は記載のS⁺とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。P¹⁰が水素原子を表し、P¹¹が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又はP¹⁰とP¹¹が隣接するCHC(O)基と一緒にあって2-オキソシクロアルキル基を表す。P¹²SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)

【0011】次に、本発明のレジスト組成物を構成する樹脂について説明する。該樹脂は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸の作用により、酸に不安定な基の一部が解裂し、それにより樹脂がアルカリ水溶液に可溶性となる。酸に不安定な基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでもよい。

【0012】このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む高高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。このような高高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-



(IVc)

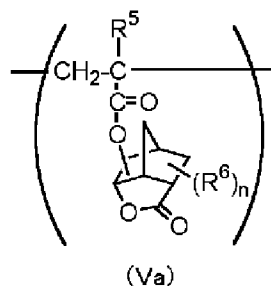
(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

【0013】(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは、通常、2-アルキル-2-アダマンチノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0014】本発明における樹脂は、上記のような酸に不安定な基を有する重合単位の他に、酸の作用により解裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有することも可能である。含有し得る他の重合単位としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メタ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げることができる。A r F露光の場合は光吸収が大きくて好ましくはないが、K r F露光の場合は光吸収の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

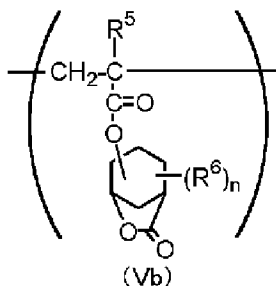
【0015】特に、本発明における樹脂において、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、m-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンから導かれる重合単位、下式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンから導かれる重合単位などを共重合させることはレジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0016】



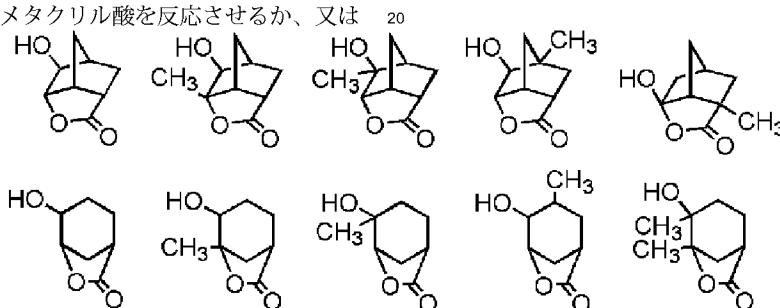
(式中、 R^5 、 R^6 は互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、 n は1～3の整数を表す。 R^6 が複数の場合は、互いに同一でも異なっても良い。)

【0017】 (メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは、市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ) アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。また、(メタ) アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンは、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい α -若しくは β -ブチロラクトンにアクリル酸若しくはメタクリル酸を反応させるか、又は



ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい α -若しくは β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンにアクリル酸ハライド若しくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンの重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

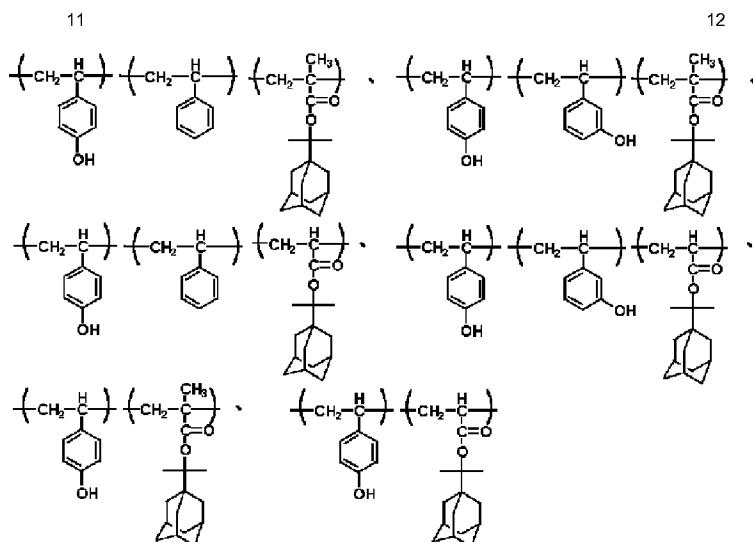
【0018】



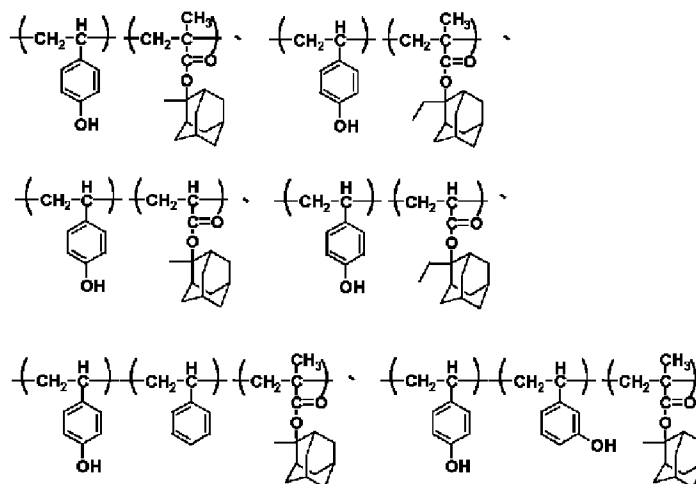
【0019】 (メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、 α -(メタ) アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、 β -(メタ) アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンの重合単位は、いずれも極性が高く、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上する。これらの重合単位はまたレジストの解像性の向上にも寄与する。

【0020】 ここで、(メタ) アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位に導くためのモノマーとしては、例えば、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

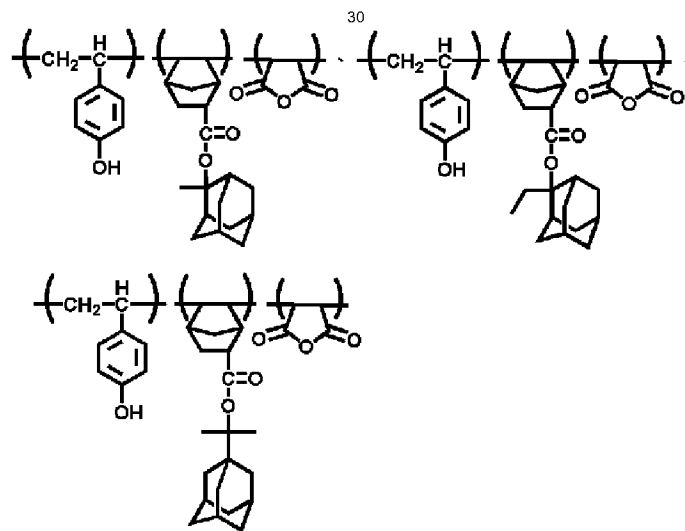
【0021】 K r Fエキシマレーザ露光の場合は、本発明における樹脂の重合単位として、ヒドロキシルチレンの重合単位を用いても十分な透過率を得ることができる。具体的には、本発明における樹脂として、 p -又は m -ヒドロキシルチレン重合単位をさらに有する共重合樹脂が挙げられる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとアセトキシチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。本発明における樹脂として、以下に示されるような重合単位の組み合わせから得られる樹脂が挙げられる。



【0022】



【0023】

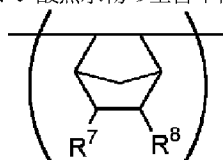


【0024】これらの場合、酸に不安定な基としては、2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルを用いるほうが、ドライエッチング耐性の面で有利である。

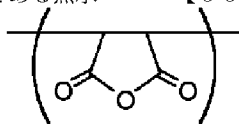
【0025】また2-ノルボルネンの重合単位を含む樹 50

脂は、その主鎖に直接脂環基を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンの重合単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラ

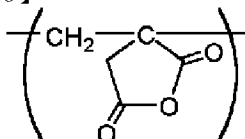
ジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、2-ノルボルネンの重合単位は、その二重結合が開いて形成されるものであり式(VI)で表すことができる。また脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である無水



(VI)



(VII)



(VIII)

【0027】ここで、式(VI)中の R^7 及び R^8 は互いに独立に、水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシルアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOZ(Zはアルコール残基である)を表すか、又は R^7 と R^8 が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。 R^7 及び/又は R^8 がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシルアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。 R^7 及び/又は R^8 が基-COOZである場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、Zに相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度のアルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。そこで、 R^3 及び/又は R^4 が-COOZで示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1,1,2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0028】また式(VI)で示される2-ノルボルネンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-t-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メ

マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸の重合単位は、それらの二重結合が開いて形成されるものであり、それぞれ式(VII)及び(VIII)で表すことができる。

【0026】

チル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物など。

【0029】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、前記(Ia)及び(Ib)からなる群から選ばれた重合単位を樹脂全体の10~80モル%の範囲で含有するのが好ましく、15~80モル%となるようにするのがさらに好ましい。また、酸に不安定な基を持つ重合単位に加えて、酸の作用で解裂しにくい他の重合単位、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、

(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、 β -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、脂環式ラク톤から導かれる式(Va)、(Vb)で示される重合単位、ヒドロキシルチレンから導かれる重合単位、2-ノルボルネンから導かれる式(VI)で示される重合単位、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である式(VII)で示される無水マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸から導かれる式(VIII)で示される重合単位などを存在させる場合は、それらの合計が、樹脂全体のうち20~90モル%の範囲となるようにするのが好ましい。

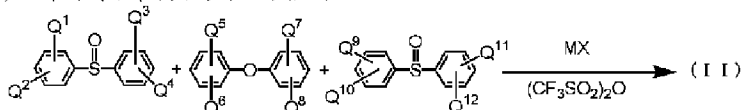
【0030】なお、2-ノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノマーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

【0031】次に、本発明におけるスルホニウム塩について説明する。本発明における式(II)で示されるスルホニウム塩において、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基である。該アルキル基及びアルコキ

シ基は、炭素数3以上の場合には直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、などが挙げられ、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシなどが挙げられる。

【0032】また、式(ⅠⅠ)において、 X^- は、対イオンを表す。 X^- として、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 又は有機スルホナートが挙げられる。該有機スルホナートイオンとして、アルカンスルホナートイオン、芳香族スルホナートイオン、含フッ素アルカンスルホナートイオン、パーフルオロアルカンスルホナートイオン、イミドアニオン等が挙げられる。アルカンスルホナートイオン、含フッ素アルカンスルホナートイオン、パーフルオロアルカンスルホナートイオンにおける炭素骨格は、直鎖状でも分岐状でも環状でも良い。具体的には、 X^- として、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状もしくは分岐状の含フッ素アルカンスルホナートイオン又は環状の含フッ素シクロアルカンスルホナートイオンが挙げられる。また、 X^- として、直鎖状アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状のパーフルオロアルカンスルホナートイオン又は分岐状アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された分岐状のパーフルオロアルカンスルホナートイオンが挙げられる。また、 X^- として、全ての水素原子がフッ素原子で置換された環状のパーフルオロシクロアルカンスルホナートイオンが挙げられる。

【0033】具体的には、アルカンスルホナートイオンとして、メタンスルホナートイオン、カンファースルホ



【0036】式中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、先に定義したとおりであり、Mはナトリウムやカリウム、銀又は水素等を表し、Xは先に定義したとおりである。

【0037】式(ⅠⅠ)で示されるスルホニウム塩の具体的な例としては、次のような化合物を挙げることができる。(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(メタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(ベンゼンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(p-トルエンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(カンファースルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(トリイソプロピルベンゼンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-

ナートイオンが挙げられる。芳香族スルホナートイオンとして、ベンゼンスルホナートイオン、p-トルエンスルホナートイオン、トリイソプロピルベンゼンスルホナートイオンが挙げられる。含フッ素アルカンスルホナートイオンとして、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホナートイオン、1, 1-ジフルオロエタンスルホナートイオンが挙げられる。パーフルオロアルカンスルホナートイオンとして、トリフルオロメタンスルホナートイオン、パーフルオロブタンスルホナートイオン、パーフルオロオクタンスルホナートイオンが挙げられる。イミドアニオンとしては、トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダートイオン、パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダートイオン、トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]メタンスルホンアミダートイオン、パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダートイオンなどが挙げられる。これらの中で、パーフルオロアルカンスルホナートイオン、特にパーフルオロブタンスルホナートイオンが好ましい。

【0034】式(ⅠⅠ)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、Chem. Pharm. Bull., Vol.29, 3753 (1981)の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとジフェニルエーテル系化合物と有機酸金属塩とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる次の反応スキームに従って製造することができる。

【0035】

ーフェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(トリフルオロメタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(パーフルオロブタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(パーフルオロオクタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス{トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート}、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス{パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート}、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス{パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート}、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス{トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)

スルホニル]メタンスルホンアミダート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム
 ビス(テトラフルオロボレート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ヘキサフルオロアルセナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ヘキサフルオロアンチモナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ヘキサフルオロホスファート)

【0038】(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジ
 (4-tertブチルフェニル)スルホニウム ビス
 (トリフルオロメタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジ(4-tertブチルフェニル)スルホニウム ビス(パーフルオロブタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジ(p-トリル)スルホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホナート)、など。

【0039】次に、本発明において、トリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を表す式(IVa)、(IVb)、(IVc)において、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 、 P^5 、 P^8 、 P^9 及び P^{10} はそれぞれ、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。また式(IVa)及び(IVb)において、陰イオンを構成する $P^6SO_3^-$ 、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。ここで、 P^6 、 P^7 は、それぞれ独立に、炭素数1~12程度の有機基であれば良く、例えば炭素数1~8のパーフルオロアルキル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~12の芳香族基、カンファー基であることができる。炭素数1~8のパーフルオロアルキル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~12の芳香族基等の具体例としては、前記したものと同様のものが挙げられる。また式(IVc)において P^{11} 及び P^{12} は、それぞれ独立に、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基であればよく、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

【0040】式(IVa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩、式(IVb)で示されるジフェニルヨードニウム塩及び式(IVc)で示されるトリフェニルスルホニウム塩は、市販品があれば、それをそのまま用いることができるほか、常法に従って製造することも可能である。トリフェニルスルホニウム塩(IVa)の製法と

しては、例えば、相当するトリフェニルスルホニウムブロマイドを目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法や、Chem. Pharm. Bull., Vol. 29, 3753 (1981)の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとベンゼン系化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる方法、特開平8-311018号公報の記載に準じて、相当するアリールグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応させ、次いでトリオルガノシリルハライドと反応させてトリアリールスルホニウムハライドとした後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法などにより製造できる。また、式(IVa)中の P^1 、 P^2 及び/又は P^3 が水酸基である化合物は、上記特開平8-311018号公報の記載に準じて、ベンゼン環上にtert-ブトキシ基を有するトリフェニルスルホニウム塩を、その化合物の陰イオンと同じスルホン酸で処理してtert-ブチル基を脱離させることにより製造できる。

【0041】また、ジフェニルヨードニウム塩(IVb)の製法としては、例えば、J. Am. Chem. Soc., vol. 81, 342 (1959)の記載に準じて、ヨージル硫酸と相当するアリール化合物を反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法や、無水酢酸と発煙硝酸の混合液中にヨウ素とトリフルオロ酢酸を加えて得られる反応生成物と相当するアリール化合物を反応させた後目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法、特開平9-179302号公報の記載に準じて、相当するアリール化合物と無水酢酸、ヨウ素酸カリウムの混合物に濃硫酸を滴下して反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法などにより製造できる。また、トリフェニルスルホニウム塩(IVc)の製法としては、例えば、相当するトリフェニルスルホニウムブロマイドを目的とする化合物の陰イオンと同じイミド酸の金属塩と反応させる方法などにより製造できる。

【0042】式(IVa)、(IVb)、(IVc)に相当するトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0043】トリフェニルスルホニウム メタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム エタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウム カンファースルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム メタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム エタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ト

リフルオロメタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、パーフルオロブタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、パーフルオロオクタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、カンファースルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホナート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、パーフルオロブタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、パーフルオロオクタンスルホナート、

【0044】ジフェニルヨードニウム、パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウム、パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、パーフルオロオクタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、メタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、エタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、トリフルオロメタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ベンゼンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、カンファースルホナート、

【0045】トリフェニルスルホニウム、トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル) スルホニル] メタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル) スルホニル] メタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル) スルホニル] メタンスルホンアミダート、トリ-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム、トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル) スルホニル] メタンスルホンアミダート、トリ

フェニルスルホニウム、パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル) スルホニル] -1-エタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル) スルホニル] -1-エタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル) スルホニル] -1-エタンスルホンアミダート、トリ-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム、パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル) スルホニル] -1-エタンスルホンアミダート、

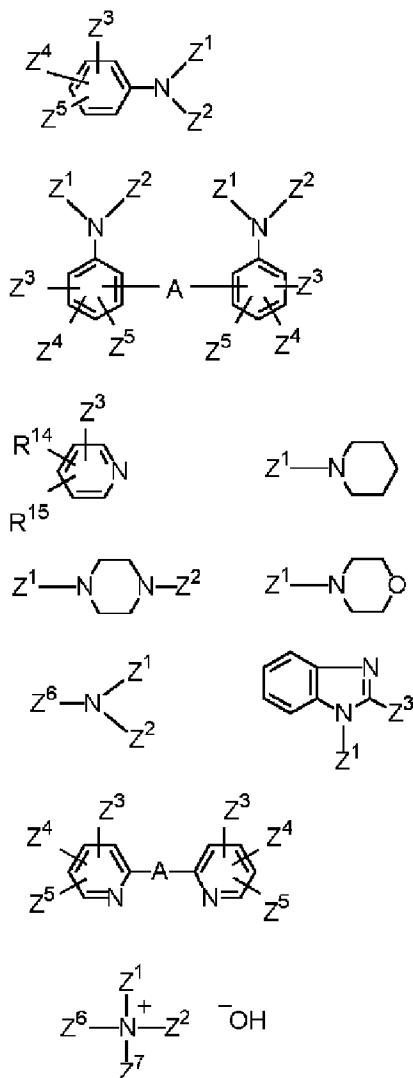
【0046】トリフェニルスルホニウム、パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル) スルホニル] -1-ブタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル) スルホニル] -1-ブタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル) スルホニル] -1-ブタンスルホンアミダート、トリ-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム、パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル) スルホニル] -1-ブタンスルホンアミダート、

【0047】トリフェニルスルホニウム、トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル) スルホニル] メタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル) スルホニル] メタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル) スルホニル] メタンスルホンアミダート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル) スルホニル] メタンスルホンアミダートなど。

【0048】また、本発明の化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0049】

21



【0050】式中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^7 は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1～6 程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5～10 程度が好ましく、該アリールは、炭素数 6～10 程度が好ましい。 Z^3 、 Z^4 及び Z^5 は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1～6 程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5～10 程度が好ましく、該アリールは、炭素数 6～10 程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数 1～6 程度が好ましい。 Z^6 は、

22

アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1～6 程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5～10 程度が好ましい。A は、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数 2～6 程度であることが好ましい。また、 $Z^1 \sim Z^7$ において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0051】このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は 4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は 2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ピペリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1, 2-ジ(2-ピリジル)エタン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジルオキシ)エタン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルジスルフィド、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2, 2'-ジピコリルアミン、3, 3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキッド、テトラブチルアンモニウム

ヒドロキシド、テトラ n -ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ n -オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンなどを挙げることができる。

【0052】さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0053】本発明のレジスト組成物は、その全固形分량을基準に、樹脂を80~99.9重量%、酸発生剤を0.1~20重量%の範囲で含有することが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分량을基準に、0.01~1重量%の範囲で含有することが好ましい。この組成物は、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0054】本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後均一で平滑な塗膜を与えるものであればよい。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0055】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像

液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0056】上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。

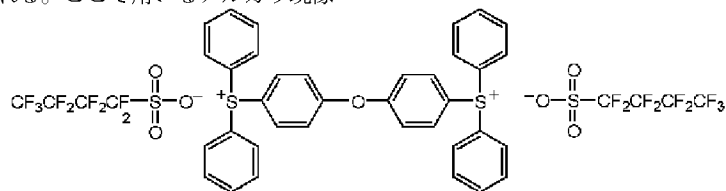
【0057】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0058】酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成

フラスコにジフェニルスルホキシド23.77部、パーフルオロエタンスルホン酸36.14部、ジフェニルエーテル10部を仕込み、ここに無水トリフルオロ酢酸50.59部を滴下し、室温で16時間攪拌した。濃縮後クロロホルム500部を加えた。ここにイオン交換水100部を加え洗浄を行った。その後70部まで濃縮し酢酸エチル50部を加え、ここにメチルターシャリーブチルエーテル200部を加えることで析出物を得た。この析出物を更に酢酸エチルに溶解し110部まで濃縮した。ここへメチルターシャリーブチルエーテル200部を加えることで析出したものを濾別、乾燥することで目的物46.14部を得た。この化合物が次式で示される(オキシジ-4,1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(パーフルオロブタンスルホネート)であることを、NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0059】



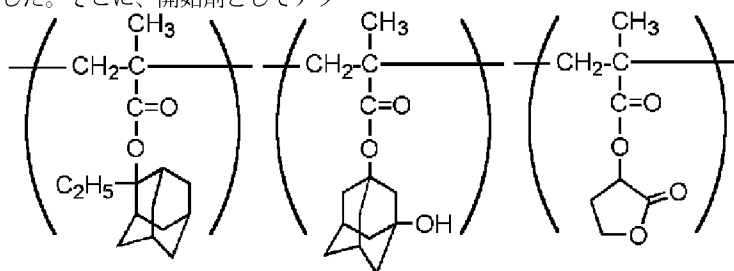
MS (ESI (-) Spectrum) : M- 299.0

【0062】樹脂合成例1（樹脂A1の合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンを、5:2.5:2.5のモル比（20.0部:9.5部:7.3部）で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾ

ビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。

【0063】

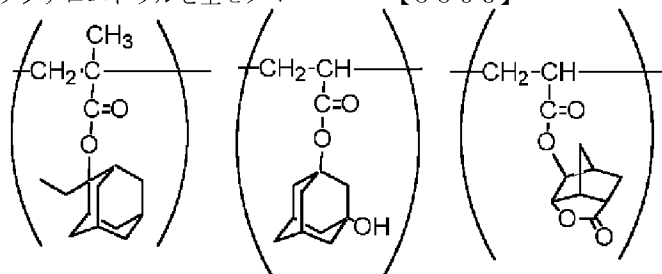


【0064】樹脂合成例2（樹脂A2の合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルとアクリル酸1-ノルボルナンラクチルを3:2:5のモル比（9.8部:5.9部:13.7部）で仕込み、全モノマーの2.6重量倍のジオキサンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー

量に対して3mol%添加し、87℃で約5時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる動作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約10600の共重合体を得た。この共重合体は、次式の各構造単位を有するものであり、これを樹脂A2とする。

【0065】

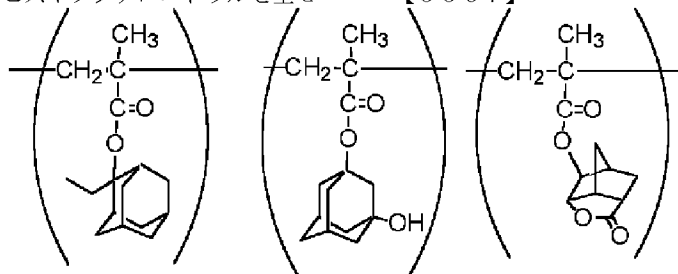


【0066】樹脂合成例3（樹脂A3の合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、5-メタクリロイロキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトンをモル比2:1:1（11.2部:5.3部:5.0部）で仕込み、1,4-ジオキサン5.0部を加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノ

マー量に対して2モル%加えた後、85℃で約5時間加熱した。その後、反応マスを大量のヘプタンに注ぎ結晶化する操作を3回繰り返し、樹脂を精製したところ分子量約9300の共重合体を得た。この共重合体は、次式の各構造単位を有するものであり、これを樹脂A3とする。

【0067】

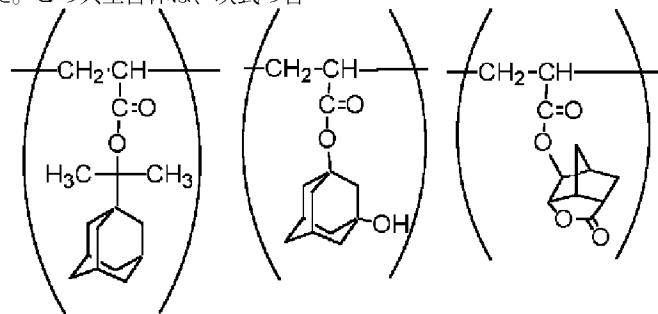


【0068】樹脂合成例4（樹脂A4の合成）

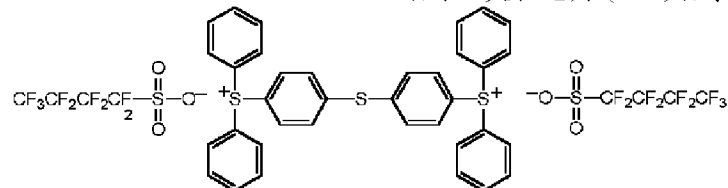
アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルメチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、アクリル酸1-ノルボルナンラクチルをモル比3:2:5

（9.7部:5.8部:13.6部）で仕込み、1,4-ジオキサン45.3部を加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して8モル%加えた後、85℃で約5時間加熱した。

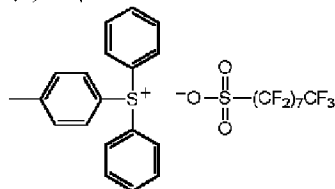
その後、反応マスを大量のメタノールに注ぎ結晶化する操作を3回繰り返し、樹脂を精製したところ分子量約12800の共重合体を得た。この共重合体は、次式の各



【0070】次に、以上の樹脂合成例で得られた樹脂のほか、以下に示す原料を用いてレジスト組成物を調製し、評価した。



C2: p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート



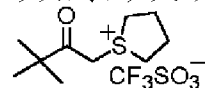
構造単位を有するものであり、これを樹脂A4とする。

【0069】

【0071】＜酸発生剤＞

C1: (チオジ-4, 1-フェニレン) ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロブタンスルホナート)

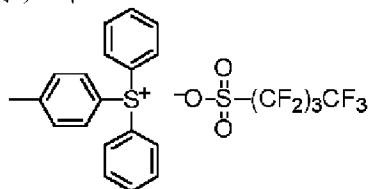
C4: 3, 3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタンスルホナート



＜クエンチャー＞

D1: 2, 6-ジイソプロピルアニリン

C3: p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート



＜溶剤＞

E1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 57部

γ-ブチロラクトン 3部

E2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.5部

2-ヘプタノン 28.5部

γ-ブチロラクトン 3.0部

【0072】実施例及び比較例

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0073】樹脂(10部 種類は表1記載)

酸発生剤(種類及び量は表1記載)

クエンチャー(種類及び量は表1記載)

溶剤(80部 種類は表1記載)

【0074】シリコンウェハにBrewer社製の有機反射防止膜用組成物である“ARC-29A-8”を塗布して215℃、60秒の条件でバークすることによって厚さ780 Åの有機反射防止膜を形成させ、次いでこの上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が表中に記載の厚さになるようにスピンコートした。レジスト液塗布後

は、ダイレクトホットプレート上にて、表中に記載の温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーに、A r F エキシマステッパ〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、 σ =0.6〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表中に記載の温度で60秒間ポストエキスポジャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライ

10

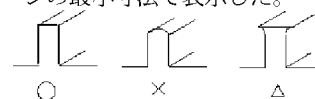
トフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表2に示した。なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残る

パターンである。

【0075】実効感度1： 通常露光で0.18 μ mのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

実効感度2： 2／3輪帯露光で0.13 μ mのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。



形状：実効感度でのラインアンドスペースパターンが1：1となるでの孤立ラインパターンのレジストのトップ形状を矩形であれば○、丸まっていれば×、Tトップ形状であれば△と表示した。

【0076】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	PB/PEB (°C)	塗布膜厚
実施例1	A1	B1/0.15部	D1/0.0075部	E1	130/130	0.39 μ m
実施例2	A1	B1/0.20部	D1/0.0075部	E1	130/130	0.39 μ m
実施例3	A2	B1/0.36部	D1/0.015部	E2	140/110	0.30 μ m
実施例4	A3	B1/0.36部	D1/0.015部	E2	140/130	0.30 μ m
実施例5	A4	B1/0.36部	D1/0.017部	E2	140/110	0.30 μ m
比較例1	A1	C1/0.15部	D1/0.0075部	E1	130/130	0.39 μ m
比較例2	A1	C2/0.20部	D1/0.0075部	E1	130/130	0.39 μ m
比較例3	A2	C2/0.20部 C4/0.50部	D1/0.015部	E2	130/110	0.25 μ m

【0077】

【表2】

例 No.	実効感度1 (mJ/cm ²)	実効感度2 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	形状
実施例1	15.5		0.15	○
実施例2	12.0		0.15	○
実施例3		29.0	0.12	○
実施例4		22.0	0.12	○
実施例5		25.0	0.12	○
比較例1	26.0		0.15	○
比較例2	15.0		0.15	×
比較例3		37.0	0.12	×

【0078】表2に示されるように、実施例のレジスト組成物は、比較例にくらべて感度が高く、レジスト形状のバランスが良好であり、解像度も高い。

50

【0079】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、A r FやK r Fなどのエキシマレーザーリソグラ

フィ用レジストとして好適であり、バランスよく、感度

が高く、レジスト形状が良く、さらに解像度も高い。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AB16 AC04 AC08
AD03 BE07 BE10 BG00 CB14
CB41 CC20 FA17
4J100 AB07Q AL08P AL08Q BA03Q
BA11Q BC09P BC09Q BC53Q
CA01 CA04 JA38